

PCT

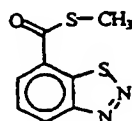
ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A01N 43/50 // (A01N 43/50, 47:12, 43:54, 43:50, 43:30, 37:40)		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/27788 (43) Date de publication internationale: 10 juin 1999 (10.06.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/02170 (22) Date de dépôt international: 2 décembre 1997 (02.12.97) (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE POULENC AGROCHIMIE [FR/FR]; 14-20, rue Pierre Baizet, F-69009 Lyon (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CHAZALET, Maurice [FR/FR]; Le Mont Lucenay, F-69480 Anse (FR). LATORSE, Marie-Pascale [FR/FR]; Lieu-dit "Le Jannt", F-69210 Sourcieux les Mines (FR). MERCER, Richard [FR/FR]; 14, rue du Domaine, F-69130 Ecully (FR). (74) Représentant commun: RHONE POULENC AGROCHIMIE; Boîte postale 9163, F-69263 Lyon Cedex 09 (FR).		(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale.	

(54) Title: NOVEL FUNGICIDE COMPOSITION CONTAINING A 2-IMIDAZOLINE-5-ONE
(54) Titre: NOUVELLE COMPOSITION FONGICIDE COMPRENANT UNE 2-IMIDAZOLINE-5-ONE



(IIB)

(57) Abstract

The invention concerns fungicide compositions comprising a compound (I) which is (4-S)-4-methyl-2-methylthio-4-phenyl-1-phenylamino-2-imidazoline-5-one and a compound (II) selected among the group comprising: (IIA) propamocarb; (IIB) S-methyl ester of 1,2,3-benzothiadiazole-7-carbothioic acid, of formula (IIB); (IIC) cyprodinil; (IID) 2-hydroxy-benzoic acid or salicylic acid, its esters and its salts, in particular of alkaline and alkaline-earth metals; compound (IIF) or 8-t-butyl-2-(N-ethyl-N-n-propylamino)-methyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decane, also called spiroxamine; compound (IIG) or isopropyl ester of [2-methyl-1-(1-p-tolyl-ethylcarbamoyl)-propyl] acid, also called fencaramide; compound (IIH) or 4-chloro-2-cyano-1-dimethylsulphamoyl-5-(4-methylphenyl)imidazole; the compound (I)/compound (II) ratio ranging between 0.01 and 50, preferably between 0.1 and 10. The invention also concerns a method, curative or preventive, for fighting against phytopathogenic fungi of crops, characterised in that it consists in applying on the aerial parts of plants an efficient and non-phytotoxic amount of one of said fungicide compositions.

(57) Abrégé

1) Compositions fongicides comprenant un composé (I) qui est la (4-S) 4-méthyl-2-méthylthio-4-phényl-1-phénylamino-2-imidazoline-5-one et un composé (II) choisi dans le groupe comprenant: (IIA) le propamocarbe; (IIB) le S-méthyl ester de l'acide 1,2,3-benzothiadiazole-7-carbothioïque, de formule (IIB): (IIC) le cyprodinil; (IID) l'acide 2-hydroxy-benzoïque ou acide salicylique, ses esters et ses sels, notamment de métaux alcalins et alcalino-terreux; le composé (IIF) ou 8-t-butyl-2-(N-éthyl-N-n-propylamino)-méthyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decane, encore appelé spiroxamine; le composé (IIG) ou ester isopropylique de l'acide [2-méthyl-1-(1-p-tolyl-éthylcarbamoyl)-propyl], encore appelé fencaramide; le composé (IIH) ou 4-chloro-2-cyano-1-diméthylsulfamoyl-5-(4-méthylphényl)imidazole; le rapport composé (I)/composé (II) étant compris entre 0,01 et 50, de préférence entre 0,1 et 10. 2) Procédé de lutte, à titre curatif ou préventif, contre les champignons phytopathogènes des cultures, caractérisé en ce que l'on applique sur les parties aériennes des végétaux une quantité efficace et non phytotoxique d'une de ces compositions fongicides.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Nouvelle composition fongicide comprenant une 2-imidazoline-5-one

5

La présente invention a pour objet de nouvelles compositions fongicides comprenant une 2-imidazoline-5-one, destinées notamment à la protection des cultures. Elle concerne également un procédé pour protéger les cultures contre les maladies fongiques.

10

On connaît, notamment par la demande de brevet européen EP 551048. des composés dérivés de 2-imidazoline-5-ones à action fongicide, permettant de prévenir la croissance et le développement de champignons phytopathogènes qui attaquent ou sont susceptibles d'attaquer les cultures.

15

La demande de brevet internationale WO 96/03044. donne également à connaître un certain nombre de compositions fongicides comprenant une 2-imidazoline-5-one en association avec une ou plusieurs matières actives fongicides.

20

Cependant, il est toujours souhaitable d'améliorer les produits utilisables par l'agriculteur pour lutter contre les maladies fongiques des cultures, et notamment contre les mildious.

Il est également toujours souhaitable de réduire les doses de produits chimiques épandus dans l'environnement pour lutter contre les attaques fongiques des cultures, notamment en réduisant les doses d'application des produits.

25

Il est enfin toujours désirable d'augmenter le nombre de produits antifongiques à la disposition de l'agriculteur afin que celui-ci trouve parmi eux le mieux adapté à son usage particulier.

30

Un but de l'invention est donc de fournir une nouvelle composition fongicide, utile pour les problèmes exposés ci-dessus.

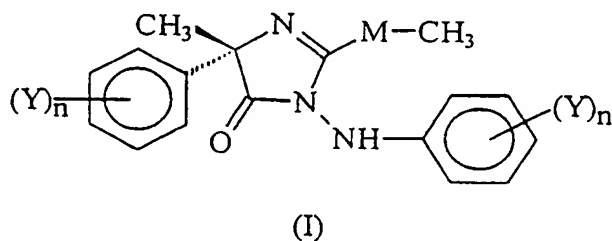
Un autre but de l'invention est de proposer une nouvelle composition fongicide utile dans le traitement préventif et curatif des maladies des solanacées.

Un autre but de l'invention est de proposer une nouvelle composition fongicide présentant une efficacité améliorée contre le mildiou et/ou l'alternariose des solanacées.

Un autre but de l'invention est de proposer une nouvelle composition fongicide présentant une efficacité améliorée contre le mildiou et/ou l'oïdium et/ou le botrytis de la vigne.

Il a maintenant été trouvé que ces buts pouvaient être atteints en totalité ou en partie grâce aux compositions fongicides selon la présente invention.

La présente invention a donc pour objet en premier lieu des compositions fongicides comprenant un composé (I) de formule :

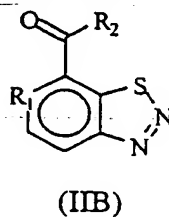


dans laquelle :

- M représente un atome d'oxygène ou de soufre ;
- n est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- Y est un atome de fluor ou de chlore, ou un radical méthyle ;

et un composé (II) choisi dans le groupe comprenant :

- le composé (IIA) ou propamocarbe, encore appelé propyl 3-(diméthylamino)propylcarbamate;
- un composé (IIB) de formule (IIB)



dans laquelle :

- R₁ est l'atome d'azote ou le groupe -CH₃, et
- R₂ est le groupe thiométhyl SCH₃ ou le groupe diéthylamino N(C₂H₅)₂,
- le composé (IIC) ou cyprodinil, encore appelé 2-phenylamino-4-cyclopropyl-6-méthyl-pyrimidine ;

- le composé (IID) qui est l'acide 2-hydroxy-benzoïque ou acide salicylique, ses esters et ses sels, notamment de métaux alcalins et alcalino-terreux;

- le composé (IIF) ou 8-t-butyl-2-(N-ethyl-N-n-propylamino)-methyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decane, encore appelé spiroxamine ;

- le composé (IIG) ou ester isopropylique de l'acide [2-méthyl-1-(1-p-tolyl-éthylcarbamoyle)-propyl], encore appelé fencaramide ;

- le composé (IIH) ou 4-chloro-2-cyano-1-dimethylsulfamoyl-5-(4-methylphenyl)imidazole ;

le rapport composé (I)/composé (II) étant compris entre 0,01 et 50, de préférence entre 0,1 et 10.

Il est bien entendu que les dites compositions fongicides peuvent renfermer un seul composé (II) ou plus d'un tel composé, par exemple 1, 2 ou 3 composés (II) selon l'utilisation à laquelle elles sont destinées.

Les compositions selon l'invention sont avantageuses pour lutter notamment contre les mildious des solanacées, telles que les pommes de terre ou les tomates, ainsi que contre le mildiou et l'oïdium de la vigne.

Le composé (I) est connu, notamment par la demande de brevet EP 629616.

Le composé (IIA) ou propamocarbe est un fongicide décrit dans le Pesticide Manual 10ème édition, publié par le British Crop Protection Council pages 843.

Le composé (IIB) et son utilisation sont connus notamment par les demandes de brevet européen EP 313512, EP 420803, EP 690061.

Le composé (IIC), ou cyprodinil, est décrit dans la demande de brevet européen EP 310550.

Le composé (IIF) et son utilisation comme fongicide sont décrits dans la demande de brevet européen EP 0 281842.

Le composé (IIG) et son utilisation comme fongicide sont décrits dans au moins une des demandes de brevet européen EP 0398072 ou EP 0472996.

Le composé (IIH) et son utilisation comme fongicide sont décrits dans au moins l'une des demandes de brevet européen EP 0 298196 ou EP 0705823.

Le rapport composé (I)/composé (II) est défini comme étant le rapport du poids de ces 2 composés. Il en est de même pour tout rapport de 2 composés

chimiques, ultérieurement mentionné dans le présent texte, dans la mesure où une définition différente de ce rapport n'est pas expressément indiquée.

Ces compositions améliorent généralement de façon notable l'action respective et isolée du composé (I) et du composé (II) pour un certain nombre de champignons particulièrement nuisibles dans les cultures, notamment pour les solanacées, plus particulièrement pour le mildiou des solanacées, tout en conservant une absence de phytotoxicité vis-à-vis de ces cultures. Il en découle donc une amélioration du spectre d'activité et une possibilité de diminuer la dose respective de chaque matière active utilisée, cette dernière qualité étant particulièrement importante pour des raisons écologiques aisément compréhensibles.

On préfère les compositions fongicides selon l'invention pour lesquelles le composé (I) est le composé de formule (I) dans laquelle M est un atome de soufre et n est égal à 0, encore appelé la (4-S) 4-méthyl-2-méthylthio-4-phényl-1-phénylamino-2-imidazoline-5-one.

Dans les compositions selon l'invention, le rapport composé (I)/composé (II) est avantageusement choisi de manière à produire un effet synergique. On entend par effet synergique notamment celui défini par Colby S.R. dans un article intitulé "Calcul des réponses synergiques et antagonistes des combinaisons herbicides" paru dans la revue Weeds, 1967, 15, p. 20-22. Ce dernier article utilise la formule :

$$E = X + Y - XY/100$$

dans laquelle E représente le pourcentage attendu d'inhibition de la maladie pour l'association des deux fongicides à des doses définies (par exemple égales respectivement à x et y), X est le pourcentage d'inhibition observé de la maladie par le composé (I) à une dose définie (égale à x), Y est le pourcentage d'inhibition observé de la maladie par le composé (II) à une dose définie (égale à y). Quand le pourcentage d'inhibition observé de l'association est plus grand que E, il y a effet synergique.

On entend également par effet synergique celui défini par l'application de la méthode de Tammes, "Isoboles, a graphic representation of synergism in pesticides" Netherlands Journal of Plant Pathology, 70(1964), p. 73-80.

Les domaines de rapport composé (I)/composé (II) indiqués ci-dessus ne sont nullement limitatifs de la portée de l'invention, mais sont plutôt cités à titre indicatif, l'homme du métier étant tout à fait en mesure d'effectuer des essais

complémentaires pour trouver d'autres valeurs du rapport de doses de ces 2 composés, pour lesquels un effet synergique est observé.

Selon une première variante préférée des compositions selon l'invention, le composé (II) est choisi dans le groupe comprenant les composés (IIA), (IIB), (IIC), (IID). Ces compositions présentent notamment des propriétés synergiques
5 avantageuses.

Selon un aspect davantage préféré de cette première variante des compositions selon l'invention, le composé (II) est le composé (IIA) ou propamocarbe. On obtient dans ce cas une protection contre les mildious des
10 solanacées particulièrement améliorée.

De manière préférée, lorsque le composé (II) est le propamocarbe, le rapport composé (I)/composé (II) est compris entre 0,01 et 10, de préférence entre 0,05 et 1, encore plus préférentiellement entre 0,1 et 1.

Selon un autre aspect davantage préféré de cette première variante des compositions selon l'invention, le composé (II) est le composé (IIB).
15

Dans ce cas le composé de formule (IIB) dans laquelle R_1 représente -CH et R_2 représente -SCH₃ est plus particulièrement préféré. Ce dernier composé est le S-méthyl ester de l'acide 1,2,3-benzothiadiazole-7-carbothioïque (encore appelé CGA 245704).
20

Selon un autre aspect de la première variante des compositions selon l'invention, le composé (II) est le composé (IID).

De manière préférée, lorsque le composé (II) est le composé (IIB) ou (IID), le rapport composé (I)/composé (II) est compris entre 0,05 et 50, de préférence entre 0,1 et 10, encore plus préférentiellement entre 0,1 et 5.
25

Selon un autre aspect de la première variante des compositions selon l'invention, le composé (II) est le composé (IIC).

De manière préférée, lorsque le composé (II) est le composé (IIC), le rapport composé (I)/composé (II) est compris entre 0,05 et 50, de préférence entre 0,1 et 10, encore plus préférentiellement entre 0,2 et 1.
30

Selon une troisième variante des compositions selon l'invention, le composé (II) est le composé (IIF).

De manière préférée, lorsque le composé (II) est le composé (IIF), le rapport composé (I)/composé (II) est compris entre 0,05 et 10, de préférence entre 0,1 et 5.

Selon une quatrième variante des compositions selon l'invention, le composé (II) est le composé (IIG).

De manière préférée, lorsque le composé (II) est le composé (IIG), le rapport composé (I)/composé (II) est compris entre 0,25 et 5, de préférence entre 0,5 et 4.

Selon un mode de réalisation encore plus préféré des compositions selon l'invention, celles-ci comprennent avantageusement dans ce dernier cas outre les composés (I) et (IIG), un composé (IIG'), choisi parmi :

- les sels d'un mono-alkyl phosphite et d'un cation métallique mono-, di- ou tri-valent, tel que le fosétyl-Al, ou
- l'acide phosphoreux et ses sels alcalins ou alcalino-terreux.

Le ratio molaire (IIG)/(IIG') des composés (IIG) et (IIG') est généralement compris entre 0,037 et 0,37, de préférence entre 0,018 et 1,8. Au sens de la présente invention, on entend par ratio molaire (IIG)/(IIG') le rapport calculé de la façon suivante. Le numérateur de ce rapport est égal au nombre de moles du composé (IIG). Le dénominateur de ce rapport est égal au nombre de moles du composé (IIG') multiplié par le nombre de moles d'acide phosphoreux résultant de l'hydrolyse d'une mole de composé (IIG'). L'acide phosphoreux est le composé de formule brute H_3PO_3 .

On préfère utiliser le Fosétyl-Al comme composé (IIG'). Le ratio pondéral (IIG)/(IIG') des composés (IIG) et (IIG') est dans ce cas compris entre 0,01 et 1, de préférence entre 0,05 et 5.

Selon une cinquième variante des compositions selon l'invention, le composé (II) est le composé (IIH). Dans ce cas, le rapport composé (I)/composé (II) est compris entre 0,05 et 5, de préférence entre 0,5 et 2.

Outre le composé (I) et le composé (II), les compositions selon l'invention comprennent un support inerte convenable en agriculture et éventuellement un tensio actif convenable en agriculture. Dans ce qui suit, on désigne par le terme de matière active la combinaison du composé (I) avec le composé (II), et les pourcentages cités sont, sauf mention contraire, des pourcentages poids/poids.

Par le terme "support", dans le présent exposé, on désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est associée pour faciliter son application sur la plante ou sur le sol. Ce support est donc généralement inerte et il doit être acceptable en agriculture, notamment sur la

culture traitée. Le support peut être solide (notamment : argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, engrais solides) ou liquide (notamment : eau, alcools, cétones, fractions de pétrole, hydrocarbures aromatiques ou paraffiniques, hydrocarbures chlorés, gaz liquéfiés).

5 L'agent tensioactif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique ou non ionique. On peut citer par exemple des sels d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphthalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses,
10 des phénols substitués (notamment des alkylphénols ou des arylphénols), des sels d'esters d'acides sulfosucciniques, des dérivés de la taurine (notamment des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés. La présence d'au moins un agent tensioactif est souvent requise parce que la matière active et/ou le support inerte ne sont pas solubles dans l'eau et que l'agent
15 vecteur de l'application est l'eau.

Ces compositions peuvent contenir aussi toute sorte d'autres ingrédients tels que, par exemple, des colloïdes protecteurs, des adhésifs, des épaississants, des agents thixotropes, des agents de pénétration, des stabilisants, des séquestrants, des pigments, des colorants, des polymères.

20 Plus généralement, les compositions selon l'invention peuvent être associées à tous les additifs solides ou liquides correspondant aux techniques habituelles de formulation agrochimique.

Les techniques d'application sont bien connues de l'homme de métier et elles peuvent être utilisées sans inconvénient dans le cadre de la présente
25 invention. On pourra citer par exemple la pulvérisation.

Parmi les compositions, on peut citer de manière générale les
compositions-solides-ou-liquides.

Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour poudrage ou dispersion (à teneur en matière active pouvant aller jusqu'à 100 %) et
30 les granulés, notamment ceux obtenus par extrusion, par compactage, par imprégnation d'un support granulé, par granulation à partir d'une poudre (la teneur en matière active dans ces granulés étant comprise entre 1 et 80 % pour ces derniers cas).

Les compositions peuvent encore être utilisées sous forme de poudre
35 pour poudrage ; on peut ainsi utiliser une composition comprenant 50 g de matière

active, 10 g de silice finement divisée. 10 g de pigment organique et 970 g de talc ; on mélange et broie ces constituants et on applique le mélange par poudrage.

Comme formes de compositions liquides ou destinées à constituer des compositions liquides lors de l'application, on peut citer les solutions. en
5 particulier les concentrés solubles dans l'eau, les concentrés émulsionnables, les émulsions, les suspensions concentrées, les aérosols, les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser), les pâtes, les granulés dispersables.

Les concentrés émulsionnables ou solubles comprennent le plus souvent
10 10 à 80 % de matière active, les émulsions ou solutions prêtes à l'application contenant, quant à elles, 0,01 à 20 % de matière active.

Par exemple, en plus du solvant, les concentrés émulsionnables peuvent contenir quand c'est nécessaire, 2 à 20 % d'additifs appropriés comme les stabilisants, les agents tensio-actifs, les agents de pénétration, les inhibiteurs de corrosion, les colorants ou les adhésifs précédemment cités.

15 A partir de ces concentrés, on peut obtenir par dilution avec de l'eau des émulsions de toute concentration désirée.

Les suspensions concentrées, également applicables en pulvérisation, sont préparées de manière à obtenir un produit fluide stable ne se déposant pas et elles contiennent habituellement de 10 à 75 % de matière active, de 0,5 à 15 %
20 d'agents tensioactifs, de 0,1 à 10 % d'agents thixotropes, de 0 à 10 % d'additifs appropriés, comme des pigments, des colorants, des anti-mousses, des inhibiteurs de corrosion, des stabilisants, des agents de pénétration et des adhésifs et, comme support, de l'eau ou un liquide organique dans lequel la matière active est peu ou pas soluble : certaines matières solides organiques ou des sels minéraux peuvent
25 être dissous dans le support pour aider à empêcher la sédimentation ou comme antigels pour l'eau.

Les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser) sont habituellement préparées de manière qu'elles contiennent 20 à 95 % de matière active, et elles contiennent habituellement, en plus du support solide, de 0 à 5 % d'un agent
30 mouillant, de 3 à 10 % d'un agent dispersant, et, quand c'est nécessaire, de 0 à 10 % d'un ou plusieurs stabilisants et/ou autres additifs, comme des pigments, des colorants, des agents de pénétration, des adhésifs, ou des agents antimottants, colorants, etc...

Pour obtenir ces poudres à pulvériser ou poudres mouillables, on mélange
35 intimement les matières actives dans des mélangeurs appropriés avec les

substances additionnelles et on broie avec des moulins ou autres broyeurs appropriés. On obtient par là des poudres à pulvériser dont la mouillabilité et la mise en suspension sont avantageuses ; on peut les mettre en suspension avec de l'eau à toute concentration désirée.

5 A la place des poudres mouillables, on peut réaliser des pâtes. Les conditions et modalités de réalisation et d'utilisation de ces pâtes sont semblables à celles des poudres mouillables ou poudres à pulvériser.

10 Les granulés dispersables sont habituellement préparés par agglomération, dans des systèmes de granulation appropriés, des compositions de type poudre mouillable.

15 Comme cela a déjà été dit, les dispersions et émulsions aqueuses, par exemple les compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre mouillable ou un concentré émulsionnable selon l'invention, sont comprises dans le cadre général de la présente invention. Les émulsions peuvent être du type eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau et elles peuvent avoir une consistance épaisse comme celle d'une "mayonnaise".

 Les compositions fongicides selon l'invention contiennent habituellement de 0,5 à 95 % de la combinaison du composé (I) et du composé (II).

20 Il peut s'agir de la composition concentrée c'est-à-dire du produit commercial associant le composé (I) et le composé (II). Il peut s'agir également de la composition diluée prête à être appliquée sur les cultures à traiter. Dans ce dernier cas la dilution à l'eau peut être effectuée soit à partir d'une composition concentrée commerciale renfermant le composé (I) et le composé (II) (ce mélange est appelé " prêt à l'emploi " ou encore " ready mix ", en langue anglaise) , soit au
25 moyen du mélange extemporané (appelé en anglais " tank mix ") de deux compositions concentrées commerciales renfermant chacune le composé (I) et le composé (II).

30 L'invention a enfin pour objet un procédé de lutte, à titre curatif ou préventif, contre les champignons phytopathogènes des cultures, caractérisé en ce que l'on applique aux végétaux à traiter une quantité efficace et non phytotoxique d'une composition fongicide selon l'invention.

 Les champignons phytopathogènes des cultures qui peuvent être combattus par ce procédé sont notamment ceux :

- du groupe des oomycètes :

- du genre *Phytophthora* tel que *Phytophthora infestans* (mildiou des solanacées, notamment de la pomme de terre ou de la tomate),

- de la famille des Péronosporacées, notamment *Plasmopara viticola* (mildiou de la vigne), *Plasmopara halstedei* (mildiou du tournesol), *Pseudoperonospora sp* (notamment mildiou des cucurbitacees et du houblon), *Bremia lactucae* (mildiou de la laitue), *Peronospora tabacinae* (mildiou du tabac), *Peronospora parasitica* (mildiou du chou),

- du groupe des adélomycètes :

- du genre *Alternaria*, par exemple *Alternaria solani* (alternariose des solanées, et notamment de la tomate et des pommes de terre),

- du genre *Guignardia*, notamment *Guignardia bidwelli* (black rot de la vigne),

- du genre *Oïdium*, par exemple oïdium de la vigne (*Uncinula necator*) ; oïdium des cultures légumières, par exemple *Erysiphe polygoni* (oïdium des crucifères) ; *Leveillula taurica*, *Erysiphe cichoracearum*, *Sphaerotheca fuliginea*; (oïdium des cucurbitacées, des composées, de la tomate) ; *Erysiphe communis* (oïdium de la betterave et du chou) ; *Erysiphe pisi* (oïdium du pois, de la luzerne) ; *Erysiphe polyphaga* (oïdium du haricot et du concombre) ; *Erysiphe umbelliferarum* (oïdium des ombellifères, notamment de la carotte) ; *Sphaerotheca humuli* (oïdium du houblon).

Par l'expression "on applique aux végétaux à traiter", on entend signifier, au sens du présent texte, que les compositions fongicides objets de l'invention peuvent être appliquées au moyen de différents procédés de traitement tels que :

- la pulvérisation sur les parties aériennes des dits végétaux d'un liquide comprenant une des dites compositions,

- le poudrage, l'incorporation au sol de granulés ou de poudres, l'arrosage, autour des dits végétaux, et dans le cas des arbres l'injection ou le badigeonnage.

La pulvérisation d'un liquide sur les parties aériennes des cultures à traiter est le procédé de traitement préféré.

Par "quantité efficace et non phytotoxique", on entend une quantité de composition selon l'invention suffisante pour permettre le contrôle ou la destruction des champignons présents ou susceptibles d'apparaître sur les cultures, et n'entraînant pour lesdites cultures aucun symptôme de phytotoxicité. Une telle quantité est susceptible de varier dans de larges limites selon le champignon à

combattre, le type de culture, les conditions climatiques, et la nature du composé (II) compris dans la composition fongicide selon l'invention. Cette quantité peut être déterminé par des essais systématiques au champ, à la portée de l'homme du métier.

5 Dans les conditions usuelles de la pratique agricole, une quantité de composition fongicide selon l'invention correspondant à une dose de composé (I) comprise entre 10 et 500 g/ha, de préférence entre 20 et 300 g/ha, donne généralement de bons résultats.

10 Lorsque le composé (II) est le composé (IIA), la quantité de composition fongicide selon l'invention correspond avantageusement à une dose de composé (II) comprise entre 50 et 2500 g/ha, de préférence entre 200 et 1500 g/ha.

Lorsque le composé (II) est le composé (IIB), la quantité de composition fongicide selon l'invention correspond avantageusement à une dose de composé (II) comprise entre 2 et 100 g/ha, de préférence entre 5 et 50 g/ha.

15 Lorsque le composé (II) est le composé (IIC), la quantité de composition fongicide selon l'invention correspond avantageusement à une dose de composé (II) comprise entre 20 et 2000 g/ha, de préférence entre 100 et 550 g/ha.

20 Lorsque le composé (II) est le composé (IID), la quantité de composition fongicide selon l'invention correspond avantageusement à une dose de composé (II) comprise entre 20 et 5000 g/ha, de préférence entre 50 et 1000 g/ha.

Lorsque le composé (II) est le composé (IIF), la quantité de composition fongicide selon l'invention correspond avantageusement à une dose de composé (II) comprise entre 100 et 1000 g/ha, de préférence entre 300 et 800 g/ha.

25 Lorsque le composé (II) est le composé (IIG), la quantité de composition fongicide selon l'invention correspond avantageusement à une dose de composé (II) comprise entre 50 et 250 g/ha, de préférence entre 100 et 200 g/ha.

30 Lorsque le composé (II) est le composé (IIH), la quantité de composition fongicide selon l'invention correspond avantageusement à une dose de composé (II) comprise entre 100 et 400 g/ha, de préférence entre 150 et 350 g/ha.

Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif de l'invention, qu'ils ne limitent en aucune façon.

35 Dans ces exemples, de même que dans les figures auxquelles il est fait référence, on entend par composé (I) désigner la (4-S) 4-méthyl-2-méthylthio-4-phényl-1-phénylamino-2-imidazoline-5-one, et par composé (IIB) le S-méthyl

ester de l'acide 1.2.3-benzothiadiazole-7-carbothioïque (ou CGA 245704). De même, on entend désigner par composé (IIG') le Fosétyl-Al.

5 Exemple 1 : Essai en plein champ d'une composition comprenant les composés (I) et (IIA) contre le mildiou de la pomme de terre (*Phytophthora infestans*) :

10 On utilise une composition comprenant le composé (I) sous forme de suspension concentrée à 500 g/l et une composition comprenant le composé (IIA) ou propamocarbe sous forme d'un concentré soluble à 724 g/l.

Ces 2 compositions sont mélangées de manière à obtenir un ratio composé (I)/composé (IIA) égal à 0,15 et 0,10.

15 Le mélange est appliqué après dilution à l'eau à raison de 500 l/ha sur pommes de terre 2 mois après la plantation des tubercules. Les doses appliquées sont indiquées dans le tableau ci-dessous. Cette application est répétée 5 fois tous les 6 jours.

Après la 2ème application, on procède à la contamination par pulvérisation des spores de *Phytophthora infestans*.

20 On procède à l'observation des résultats 3 jours après la 5ème application. Pour cela on évalue de manière visuelle (par rapport à une parcelle non traitée mais également contaminée) la contamination C (ou encore degré d'attaque) exprimée par le nombre de tâches noirâtres (causées par la maladie) par parcelles. On calcule l'efficacité E selon la formule dite de Abbott:

25
$$E \text{ (en \%)} = [(C_{\text{témoin non traité}} - C_{\text{parcelle traitée}}) / C_{\text{témoin non traité}}] \times 100$$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Composition testée	Doses (en g/ha)	Ratio (I)/(IIA)	Efficacité (en %)
(I) + (IIA)	100 + 1000	0,1	96
(I) + (IIA)	100 + 666	0,15	95

30

Une parcelle voisine traitée par du mancozèbe à raison de 1600 g/ha a donné lieu à une efficacité de 90%.

Exemple 2 :

On répète l'exemple 1 sur un champ de pomme de terre situé dans une autre région. On procède à l'observation des résultats 12 jours après le 5ème traitement. Pour cela, et en raison de l'intensité de l'attaque de la maladie, on évalue le pourcentage de surface foliaire détruite.

On calcule l'efficacité selon la même formule que précédemment.

On obtient pour le ratio de 0,10 une efficacité de 79 % et pour le ratio de 0,15 une efficacité de 77 %

Une parcelle voisine traitée par du mancozèbe à raison de 1600 g/ha a donné lieu à une efficacité de 59%.

Exemple 3 : Essai en serre d'une composition comprenant les composés (I) et (IIB) contre le mildiou de la vigne (*Plasmopara viticola*) :

On prépare une suspension de 60 mg comprenant les composés (I) et (IIB) dans un mélange liquide constitué de 0,3 ml d'un agent tensioactif (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau et de 60 ml d'eau.

Le rapport composé (I)/composé (IIB) dans les suspensions préparées est égal à :

0,125 ; 0,25 ; 0,5 ; 2 .

Des boutures de vigne (*Vitis vinifera*), variété Chardonnay, sont cultivées dans des godets. Lorsque ces plants sont âgés de 2 mois (stade 8 à 10 feuilles, hauteur de 10 à 15 cm), ils sont traités par pulvérisation au moyen des suspensions ci-dessus.

Des plants utilisés comme témoins sont traités par une suspension similaire mais ne contenant pas de matière active ("blanc de formulation").

Après séchage pendant 4 jours, on contamine chaque plant par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores de *Plasmopara viticola* obtenue à partir de feuilles sporulées contaminées 7 jours auparavant. Ces spores sont mises en suspension à raison de 100 000 unités par cm³.

Les plants contaminés sont ensuite mis en incubation pendant deux jours à 18°C environ, en atmosphère saturée d'humidité puis pendant 5 jours à 20-22°C sous 90-100% d'humidité relative.

L'observation des résultats se fait 7 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins. On mesure la contamination C par appréciation visuelle du pourcentage de surface foliaire contaminée (aspect blanchâtre). On calcule, à partir de C, l'efficacité par la même formule qu'à l'exemple 1.

On calcule, à partir de l'efficacité, la CI90.

La CI90 est définie comme étant le poids de mélange (défini pour un ratio fixé des composés (I) et (IIB)) qu'il est nécessaire d'appliquer pour obtenir une efficacité de 90%. La CI90 est exprimée sous la forme du poids correspondant du composé (I) dans le mélange pour un ml de liquide pulvérisé sur les plants.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Ratio : composé (I)/composé (IIB)	CI90 (mg/l)
0,125	17
0,25	17
0,5	20
1	35
2	18

Exemple 4 : Essai en serre d'une composition comprenant le composé (I) et le sel de sodium de l'acide salicylique (composé IID) contre le mildiou de la pomme de terre (*Phytophthora infestans*) :

On utilise une suspension concentrée de composé (I) et une solution aqueuse du sel de sodium de l'acide salicylique.

On mélange ces 2 liquides de manière à obtenir un ratio composé (I)/composé (IID) égal à : 0,25 - 0,5 - 1 et 2.

Des plants de pomme de terre (variété Bintje) sont cultivés dans des godets. Lorsque ces plants sont âgés d'un mois (stade 5 à 6 feuilles, hauteur 12 à 15 cm), ils sont traités par pulvérisation au moyen d'un liquide comprenant un des composés (I) et (IID) soit seul, soit en mélange dans le ratio indiqué précédemment.

Au bout de 4 jours, on contamine chaque plant par pulvérisation au moyen d'une suspension aqueuse de spores (30000 sp/cm^3) de *Phytophthora infestans*.

5 Après cette contamination, les plants de pomme de terre sont mis en incubation pendant 5 jours à 18°C environ en atmosphère saturée d'humidité.

L'obtention des résultats se fait 5 jours après la mise en incubation, en comparaison avec les plants témoins non traités mais également contaminés.

10 Les résultats d'efficacité obtenus sont reportés sous forme de points, correspondant à 70% de destruction du parasite et placés dans un diagramme de Tammes qui comporte en abscisse les doses de composé (I) exprimées en mg/l et en ordonnée les doses de composé (IID) également en mg/l.

15 On obtient le diagramme de la figure 1 dans lequel il apparaît que le sel de sodium de l'acide salicylique n'a, lorsqu'il est appliqué seul, aucune efficacité dans les conditions de l'essai. Il apparaît cependant que l'addition de ce sel permet, de façon parfaitement inattendue, d'abaisser la dose de composé (I) nécessaire à la destruction de 70 % du parasite en dessous de 36 mg/l qui correspond à la dose de composé (I) seul qu'il est nécessaire d'appliquer pour obtenir ce même pourcentage de destruction.

20 La disposition des points obtenue indique donc un effet unilatéral, qualifié en langue anglaise selon la méthode de Tammes citée précédemment de "one sided effect". Cette disposition correspond à une isobole de type II selon ladite méthode (page 74 de la référence bibliographique correspondante déjà citée) et est caractéristique d'une synergie.

25

Exemple 5 : Essai en serre *in vivo* de l'association du composé (I) avec le composé (IIA)-propamocarb sur *Plasmopara-viticola* (mildiou de la vigne) par traitement préventif à 4 jours :

30 On utilise un concentré soluble à 722 g/l de propamocarbe, et un granulé dispersable à 70 % de composé (I).

On prépare à partir de ces compositions par dilution à l'eau des suspensions diluées correspondant à un volume de pulvérisation de 500 l de liquide de pulvérisation par ha.

On mélange ces 2 liquides de manière à obtenir un ratio : composé (I)/propamocarb, égal à : 0,015 - 0,125 - 0,5.

Des boutures de vigne (*Vitis vinifera*), variété Chardonnay, sont cultivées dans des godets. Lorsque ces plants sont âgés de 2 mois, ils sont traités par pulvérisation au moyen des liquides ci-dessus, pris isolément ou en mélange.

Après 4 jours, on contamine chaque plant par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores de *Plasmopara viticola* obtenue à partir de feuilles sporulées contaminées 7 jours auparavant. Ces spores sont mises en suspension à raison de 100 000 unités par cm³.

Les plants contaminés sont ensuite mis en incubation pendant deux jours à 18°C environ, en atmosphère saturée d'humidité puis pendant 5 jours à 20-22°C sous 90-100% d'humidité relative.

La lecture se fait 7 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins, c'est-à-dire des plants non traités mais contaminés.

On estime de façon visuelle la surface des feuilles présentant sous leur face inférieure un aspect blanchâtre correspondant à l'attaque du champignon et on obtient le degré d'attaque en divisant par la surface foliaire totale.

Puis on calcule l'efficacité au moyen de la formule de Abbott et du résultat sur plant témoin.

Les résultats d'efficacité sont reportés sous forme de points, correspondant à une efficacité de 90% et placés dans un diagramme d'isobole de Tammes qui comporte en abscisse les doses du composé (I) exprimées en mg/l et en ordonnée les doses de propamocarbe également en mg/l.

On obtient le diagramme de la figure 2 dans lequel il apparaît que le propamocarb n'a, lorsqu'il est appliqué seul, aucune efficacité dans les conditions de l'essai. Il apparaît cependant que l'addition de propamocarbe permet, de façon parfaitement inattendue, d'abaisser la dose de composé (I) nécessaire à la destruction de 90 % du parasite en dessous de 8,2 mg/l qui correspond à la dose de composé (I) seul qu'il est nécessaire d'appliquer pour obtenir la même efficacité.

La disposition des points obtenue indique donc un effet unilatéral, qualifié en langue anglaise selon la méthode de Tammes citée précédemment de "one sided effect". Cette disposition correspond à une isobole de type II selon ladite méthode (page 74 de la référence bibliographique correspondante déjà citée) et est caractéristique d'une synergie.

Exemple 6 : Essai en serre *in vivo* d'une composition comprenant les composés (I) et (IIA) (propamocarb) sur *Phytophthora infestans* (mildiou de la pomme de terre) par traitement préventif à 4 jours :

5

On utilise un concentré soluble à 722 g/l de propamocarbe, et un granulé dispersable à 70 % de composé (I).

10

On prépare à partir de ces compositions par dilution à l'eau des suspensions diluées correspondant à un volume de pulvérisation de 1000 l de liquide de pulvérisation par ha.

On mélange ces 2 liquides de manière à obtenir un ratio composé (I)/propamocarb égal à : 0,125 - 0,25 - 1.

15

Des plants de pomme de terre (variété Bintje) sont cultivés dans des godets. Lorsque ces plants sont âgés d'un mois et demi, on les traite par les liquides ci-dessus pris isolément ou en mélange.

4 jours après le traitement, on coupe des folioles que l'on place sur du papier filtre humidifié dans une boîte de Pétri, et l'on procède à la contamination de ces folioles par dépôt de 10 gouttes d'une suspension aqueuse de spores (contenant 30 000 sp/cm³) de *Phytophthora infestans*.

20

Ensuite, les folioles de pomme de terre sont mises en incubation pendant 3 jours à 18°C environ en atmosphère saturée d'humidité.

L'observation des résultats se fait 4 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

25

On estime de façon visuelle la surface des folioles présentant un aspect grisâtre correspondant à l'attaque du champignon et on obtient le degré d'attaque en divisant cette surface par la surface totale des folioles.

Puis on calcule l'efficacité au moyen de la formule de Abbott et du résultat sur les folioles utilisées comme témoin.

30

Les résultats obtenus sont reportés sous forme de points, correspondant à 90% de destruction du parasite et placés dans un diagramme de Tammes qui comporte en abscisse les doses de composé (I) exprimées en mg/l et en ordonnée les doses de propamocarbe également en mg/l.

35

On obtient le diagramme de la figure 3 dans lequel il apparaît que l'addition d'une dose de composé (I) inférieure à 8,7 mg/l (qui correspond à la dose de composé (I) seul qu'il est nécessaire d'appliquer pour obtenir la

destruction de 90 % du parasite) permet, de façon parfaitement inattendue, d'abaisser la dose de propamocarbe nécessaire à la destruction de 90 % du parasite en dessous de 553 mg/l (cette valeur correspondant à la dose de propamocarbe seul qu'il est nécessaire d'appliquer pour obtenir ce même pourcentage de destruction).

La disposition des points obtenue indique donc un effet bilatéral, qualifié en langue anglaise selon la méthode de Tammes citée précédemment de "two sided effect". Cette disposition correspond à une isobole de type III selon ladite méthode (page 75 de la référence bibliographique correspondante déjà citée) et est caractéristique d'une synergie.

Exemple 7 : Essai en serre *in vivo* d'une composition comprenant les composés (I) et (IIB) (CGA 245704) contre le mildiou de la pomme de terre (*Phytophthora infestans*) :

On prépare une suspension de 60 mg comprenant les composés (I) et (IIB) dans un mélange liquide constitué de 0,3 ml d'un agent tensioactif (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau et de 60 ml d'eau.

Le rapport composé (I)/composé (IIB) dans les suspensions préparées est égal à : 0,125 ; 0,25 ; 0,5 ; 1 .

Des plants de pomme de terre (variété Bintje) sont cultivés dans des godets. Lorsque ces plants sont âgés d'un mois et demi, on les traite par les liquides ci-dessus pris isolément ou en mélange.

~~4 jours après le traitement, on procède à la contamination des plants par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores (contenant 30 000 sp/cm³) de *Phytophthora infestans*.~~

Ensuite, les plants de pomme de terre sont mis en incubation pendant 5 jours à 18°C environ, en atmosphère saturée d'humidité.

L'observation des résultats se fait 5 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

On estime de façon visuelle la surface foliaire présentant un aspect grisâtre correspondant à l'attaque du champignon et on obtient le degré d'attaque en divisant cette surface par la surface totale des feuilles.

Puis on calcule l'efficacité au moyen de la formule de Abbott et du résultat sur plant témoin.

Les résultats obtenus sont reportés sous forme de points, correspondant à 70% d'efficacité contre le parasite et placés dans un diagramme de Tammes qui comporte en abscisse les doses de composé (I) exprimées en mg/l et en ordonnée les doses de CGA 245704 également en mg/l.

5 On obtient le diagramme de la figure 4 dans lequel il apparaît que le CGA 245704 n'a, lorsqu'il est appliqué seul, aucune efficacité dans les conditions de l'essai. Il apparaît cependant que l'addition de CGA 245704 permet, de façon parfaitement inattendue, d'abaisser la dose de composé (I) nécessaire à la destruction de 70 % du parasite en dessous de 177 mg/l qui correspond à la dose
10 de composé (I) seul qu'il est nécessaire d'appliquer pour obtenir la même efficacité.

La disposition des points obtenue indique donc un effet unilatéral, qualifié en langue anglaise selon la méthode de Tammes citée précédemment de "one sided effect". Cette disposition correspond à une isobole de type II selon
15 ladite méthode (page 74 de la référence bibliographique correspondante déjà citée) et est caractéristique d'une synergie.

Exemple 8 : Essai en serre *in vivo* d'une composition comprenant le
20 composé (I) et le composé (IIC) (cyprodinil) contre la pourriture grise de la vigne (*Botrytis cinerea*) :

On utilise un granulé dispersable à 70% du composé (I) et un granulé dispersable à 75 % de cyprodinil.

25 On prépare à partir de ces compositions par dilution à l'eau des suspensions diluées correspondant à un volume de pulvérisation de 1000 l de liquide de pulvérisation par ha.

On mélange ces 2 liquides de manière à obtenir un ratio composé (I)/cyprodinil égal à : 0,2.

30 Des plants de vigne (variété Chardonnay) sont cultivés dans des godets. Lorsque ces plants sont âgés de 2 mois, ils sont traités par pulvérisation au moyen d'un liquide comprenant un des composés (I) et (IIC) soit isolément, soit en mélange dans le ratio indiqué précédemment.

35 Au bout de 24 heures, on coupe des feuilles des plants traités que l'on place sur du papier filtre humidifié dans une boîte de Pétri , et l'on procède à la

contamination de ces feuilles par dépôt de 10 gouttes d'une suspension aqueuse de spores (contenant 150 000 sp/cm³) de *Botrytis cinerea*.

Après cette contamination, les feuilles de vigne traitées et contaminées sont placées pendant 6 jours à 20°C environ en atmosphère saturée d'humidité.

5 On procède alors à l'observation des résultats, en comparaison avec les plants témoins non traités mais également contaminés.

Pour celà, on compte, pour une feuille de vigne, le nombre de gouttes de la suspension de *Botrytis cinerea* à partir desquelles s'est développée une tâche grise correspondant à l'attaque du champignon phytopathogène. Ce nombre est
10 divisé par le nombre de gouttes déposées (égal à 10) et l'on obtient ainsi le degré d'attaque (exprimé en %).

On calcule selon la formule dite de Abbott l'efficacité du traitement (exprimé en %).

Les résultats d'efficacité obtenus sont reportés sous forme de points, correspondant à 90% de destruction du parasite et placés dans un diagramme de
15 Tammes qui comporte en abscisse les doses de cyprodinil exprimées en mg/l et en ordonnée les doses de composé (I) également en mg/l.

On obtient le diagramme de la figure 5 dans lequel il apparaît que le composé (I) n'a, lorsqu'il est appliqué seul, aucune efficacité dans les conditions
20 de l'essai. Il apparaît cependant que l'addition de cyprodinil permet, de façon parfaitement inattendue, d'abaisser la dose de composé (I) nécessaire à la destruction de 90 % du parasite en dessous de 73 mg/l qui correspond à la dose de cyprodinil seul qu'il est nécessaire d'appliquer pour obtenir ce même pourcentage de destruction.

25 La disposition des points obtenue indique donc un effet unilatéral, qualifié en langue anglaise selon la méthode de Tammes citée précédemment de "one sided effect". Cette disposition correspond à une isobole de type II selon ladite méthode (page 74 de la référence bibliographique correspondante déjà citée) et est caractéristique d'une synergie.

30 Exemple 9 : Essai en serre *in vivo* d'une composition comprenant le composé (I) et le composé (IIC) (cyprodinil) contre l'alternariose du radis (*Alternaria brassicae*) :

On utilise un granulé dispersable à 70% du composé (I) et un granulé dispersable à 75 % de cyprodinil.

5 On prépare à partir de ces compositions par dilution à l'eau des suspensions diluées correspondant à un volume de pulvérisation de 1000 l de liquide de pulvérisation par ha.

On mélange ces 2 liquides de manière à obtenir un ratio composé (I)/cyprodinil égal à : 0,2 - 0,5 - 1.

10 Des plantules de radis (variété Pernot) sont cultivées dans des godets. Lorsque ces plantules sont parvenues au stade de 2 feuilles cotylédonnaires, elles sont traitées par pulvérisation au moyen d'un liquide comprenant les composés (I) et (II) soit isolément, soit en mélange dans les ratios indiqués précédemment.

24 heures après traitement, on procède à la contamination par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores (contenant 40 000 sp/cm³) de *Alternaria brassicae*.

15 Après cette contamination, les plantules traitées et contaminées sont placées pendant 10 jours à 20°C environ en atmosphère saturée d'humidité.

On procède alors à l'observation des résultats, en comparaison avec les plantules témoins non traitées mais également contaminées.

20 Pour cela, on estime de façon visuelle le pourcentage d'attaque par le champignon des feuilles cotylédonnaires, la dite attaque étant reconnaissable par des taches brunes de nécrose. On calcule à partir du degré d'attaque ainsi obtenu (exprimé en %) l'efficacité selon la formule de Abbott par référence au degré d'attaque du témoin.

25 Les résultats d'efficacité obtenus sont reportés sous forme de points, correspondant à 70% de destruction du parasite et placés dans un diagramme de Tammes qui comporte en abscisse les doses de composé (I) exprimées en mg/l et en ordonnée les doses de cyprodinil exprimées également en mg/l.

30 On obtient le diagramme de la figure 6 dans lequel il apparaît que l'addition d'une dose de composé (I) inférieure à 167 mg/l (qui correspond à la dose de composé (I) seul qu'il est nécessaire d'appliquer pour obtenir la destruction de 70 % du parasite) permet, de façon parfaitement inattendue, d'abaisser la dose de cyprodinil nécessaire à la destruction de 70 % du parasite en dessous de 178 mg/l (cette valeur correspondant à la dose de cyprodinil seul qu'il est nécessaire d'appliquer pour obtenir ce même pourcentage de destruction).

La disposition des points obtenue indique donc un effet bilatéral, qualifié en langue anglaise selon la méthode de Tammes citée précédemment de "two sided effect". Cette disposition correspond à une isobole de type III selon ladite méthode (page 75 de la référence bibliographique correspondante déjà citée) et est caractéristique d'une synergie.

Exemple 10 : Essai en serre *in vivo* d'une composition comprenant le composé (I) et le composé (IIF) (spiroxamine) contre l'oïdium de la vigne (*Uncinula necator*) :

On prépare une suspension de 60 mg comprenant le composé (I) dans un mélange liquide constitué de 0,3 ml d'un agent tensioactif (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau et de 60 ml d'eau.

On utilise un concentré émulsionnable à 500 g/l de spiroxamine.

On prépare à partir de ces compositions par dilution à l'eau des suspensions diluées correspondant à un volume de pulvérisation de 250 l de liquide de pulvérisation par ha.

On mélange ces 2 liquides de manière à obtenir un ratio composé (I)/spiroxamine égal à : 0,33 ; 1 ; 3.

Des plants de vigne (variété Chardonnay) sont cultivés dans des godets. Lorsque ces plants sont âgés de 2 mois, ils sont traités par pulvérisation au moyen d'un liquide comprenant un des composés (I) et (IIF) soit isolément, soit en mélange dans un des ratios indiqués précédemment.

Au bout de 24 heures, on procède à la contamination des feuilles de vigne par saupoudrage de spores d'oïdium (*Uncinula necator*) obtenus à partir de feuilles naturellement contaminées.

Après cette contamination, les plants de vigne traités et contaminés sont placés pendant 15 jours à 20°C à une humidité relative de 70 % environ.

On procède alors à l'observation des résultats, en comparaison avec les plants témoins non traités mais également contaminés.

Pour cela, on estime sur l'ensemble des feuilles d'un plant, par rapport à un plant contaminé mais non traité, la surface des taches blanches correspondant au développement du champignon. On obtient ainsi un taux de contamination.

On calcule selon la formule dite de Abbott l'efficacité du traitement (exprimé en %).

Les résultats d'efficacité obtenus sont reportés sous forme de points, correspondant à 70% de destruction du parasite et placés dans un diagramme de Tammes qui comporte en abscisse les doses de spiroxamine exprimées en g/ha et en ordonnée les doses de composé (I) également en g/ha.

On obtient le diagramme de la figure 7 dans lequel il apparaît que le composé (I) n'a, lorsqu'il est appliqué seul, aucune efficacité dans les conditions de l'essai. Il apparaît cependant que l'addition de composé (I) permet, de façon parfaitement inattendue, d'abaisser la dose de spiroxamine nécessaire à la destruction de 70 % du parasite en dessous de 6,6 g/ha qui correspond à la dose de spiroxamine seule qu'il est nécessaire d'appliquer pour obtenir ce même pourcentage de destruction.

La disposition des points obtenue indique donc un effet unilatéral, qualifié en langue anglaise selon la méthode de Tammes citée précédemment de "one sided effect". Cette disposition correspond à une isobole de type II selon ladite méthode (page 74 de la référence bibliographique correspondante déjà citée) et est caractéristique d'une synergie.

Exemple 11 : Essai en serre *in vivo* d'une composition comprenant le composé (I) et le composé (IIF) (spiroxamine) contre l'oïdium de la vigne (*Uncinula necator*) :

On répète l'exemple 10 en fixant le ratio composé (I)/ spiroxamine à : 0,11 ; 0,33 et 1, et en procédant à l'observation des résultats à 22 jours après la contamination.

On obtient le diagramme de la figure 8 dans lequel il apparaît que le composé (I) n'a, lorsqu'il est appliqué seul, aucune efficacité dans les conditions de l'essai. Il apparaît cependant que l'addition de composé (I) permet, de façon parfaitement inattendue, d'abaisser la dose de spiroxamine nécessaire à la destruction de 70 % du parasite en dessous de 61 g/ha qui correspond à la dose de spiroxamine seule qu'il est nécessaire d'appliquer pour obtenir ce même pourcentage de destruction.

La disposition des points obtenue indique donc un effet unilatéral, qualifié en langue anglaise selon la méthode de Tammes citée précédemment de "one sided effect". Cette disposition correspond à une isobole de type II selon ladite méthode (page 74 de la référence bibliographique correspondante déjà citée) et est caractéristique d'une synergie.

Exemple 12 : Essai en serre *in vivo* d'une composition ternaire comprenant les composés (I), IIG (fencaramide) et IIG' (Fosétyl-Al) contre le mildiou de la vigne (*Plasmopara viticola*) :

On utilise un granulé dispersable à 70% de composé I, un granulé dispersable à 50 % de fencaramide, et un granulé dispersable à 80 % de Fosétyl-Al.

On prépare à partir de ces compositions par dilution à l'eau des suspensions diluées correspondant à un volume de pulvérisation de 1000 l/ha. On mélange les suspensions diluées de fencaramide et de Fosétyl-Al de manière à obtenir une suspension mère comprenant ces 2 matières actives dans un rapport Fencaramide/Fosétyl-Al fixe et égal à 0,1.

On mélange la suspension diluée de composé (I) et cette suspension mère, de manière à obtenir un mélange des 3 matières actives dans le rapport composé (I)/Fencaramide + Fosétyl-Al égal à $1/(1+10)$ (soit 0,09) et $2/(1+10)$ (soit 0,18).

Des boutures de vigne (variété Chardonnay) sont cultivées dans des godets. Lorsque ces plants sont âgés de 2 mois (stade de développement de 8 à 10 feuilles), ils sont traités par pulvérisation au moyen d'un liquide comprenant soit le composé (I) seul, soit le mélange Fencaramide + Fosétyl-Al, soit le mélange des 3 matières actives. Le volume de pulvérisation de 1000 l/ha permet une couverture des faces inférieures et supérieures des feuilles.

Les plants traités ont été préalablement contaminés (24 heures avant le traitement fongicide) par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores de *Plasmopara viticola* ($100\ 000\ \text{sp}/\text{cm}^3$). Après contamination, les plants sont laissés à température ambiante 1 heure à 70 % d'humidité relative, puis durant 24 heures à 90 à 100 % d'humidité relative, avant de recevoir le traitement fongicide.

Après le traitement fongicide, les plants sont maintenus 1 heure dans une atmosphère à 70 % d'humidité relative, puis laissés durant 7 jours à 90 à 100 % d'humidité relative.

5 On procède alors à l'observation des résultats, en comparaison avec les plants témoins également contaminés, mais non traités. On détermine pour cela, par estimation visuelle, la fraction contaminée (estimée en %) de la surface intérieure des feuilles.

10 Les résultats d'efficacité obtenus sont reportés sous forme de points, correspondant à 70 % de destruction du parasite, et placés dans un diagramme de Tamme qui comporte en abscisse les doses de composé (I), exprimées en mg/l, et en ordonnée les doses du mélange fencaramid + fosétyl-Al (dans le rapport 1/10), exprimées sous la forme de la seule dose de fencaramid dans le mélange, en mg/l.

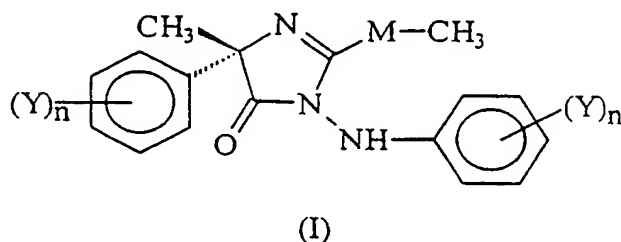
15 On obtient le diagramme de la figure 9 dans lequel il apparaît que l'addition d'une dose de composé (I) inférieure à 36 mg/l (qui correspond à la dose de composé (I) seul qu'il est nécessaire d'appliquer pour obtenir la destruction de 70 % du parasite) permet, de façon parfaitement inattendue, d'abaisser la dose du mélange fencaramid/fosétyl-Al (au ratio 1/10) bien en dessous de 34 mg/l (cette valeur correspondant à la dose équivalente de fencaramide dans le dit mélange qu'il est nécessaire d'appliquer pour obtenir ce même pourcentage de destruction).

20 La disposition des points obtenue indique donc un effet bilatéral, qualifié en langue anglaise selon la méthode de Tamme citée précédemment de "two sided effect". Cette disposition correspond à une isobole de type III selon ladite méthode (page 75 de la référence bibliographique correspondante déjà citée) et est caractéristique d'une synergie.

25

REVENDICATIONS

1. Compositions fongicides comprenant un composé (I) de formule :

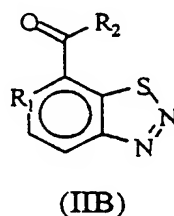


dans laquelle :

- M représente un atome d'oxygène ou de soufre ;
- n est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- Y est un atome de fluor ou de chlore, ou un radical méthyle ;

et un composé (II) choisi dans le groupe comprenant :

- le composé (IIA) ou propamocarbe, encore appelé propyl 3-(diméthylamino)propylcarbamate;
- un composé (IIB) de formule (IIB)



dans laquelle :

- R₁ est l'atome d'azote ou le groupe -CH, et
- R₂ est le groupe thiométhyl SCH₃ ou le groupe diéthylamino N(C₂H₅)₂,
- le composé (IIC) ou cyprodinil, encore appelé 2-phenylamino-4-cyclopropyl-6-methyl-pyrimidine ;
- le composé (IID) qui est l'acide 2-hydroxy-benzoïque ou acide salicylique, ses esters et ses sels, notamment de métaux alcalins et alcalino-terreux;
- le composé (IIF) ou 8-t-butyl-2-(N-ethyl-N-n-propylamino)-methyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decane, encore appelé spiroxamine ;

- le composé (IIG) ou ester isopropylique de l'acide [2-méthyl-1-(1-p-tolyl-éthylcarbamoyl)-propyl], encore appelé fencaramide :

- le composé (IIH) ou 4-chloro-2-cyano-1-dimethylsulfamoyl-5-(4-methylphenyl)imidazole ;

5 le rapport composé (I)/composé (II) étant compris entre 0,01 et 50, de préférence entre 0,1 et 10.

10 2. Compositions fongicides selon la revendication 1, caractérisées en ce que le composé (I) est la (4-S) 4-méthyl-2-méthylthio-4-phényl-1-phénylamino-2-imidazoline-5-one.

15 3. Compositions fongicides selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisées en ce que le rapport composé (I)/composé (II) est choisi de manière à produire un effet synergique.

20 4. Compositions fongicides selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que le composé (II) est choisi dans le groupe comprenant les composés (IIA), (IIB), (IIC), (IID).

25 5. Compositions fongicides selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que le composé (II) est le composé (IIA) (ou propamocarbe), et le rapport composé (I)/composé (II) est compris entre 0,01 et 10, de préférence entre 0,05 et 1, encore plus préférentiellement entre 0,1 et 1

6. Compositions fongicides selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que le composé (II) est le composé (IIB).

30 7. Compositions fongicides selon la revendication 6, caractérisées en ce que le composé (IIB) est le S-méthyl ester de l'acide 1,2,3-benzothiadiazole-7-carbothioïque.

35 8. Compositions fongicides selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que le composé (II) est le composé (IID).

9. Compositions fongicides selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisées en ce que le rapport composé (I)/composé (II) est compris entre 0,05 et 50, de préférence entre 0,1 et 10, encore plus préférentiellement entre 0,1 et 5.

5 10. Compositions fongicides selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que le composé (II) est le composé (IIC) et le rapport composé (I)/composé (II) est compris entre 0,05 et 50, de préférence entre 0,1 et 10, encore plus préférentiellement entre 0,2 et 1.

10 11. Compositions fongicides selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que le composé (II) est le composé (IIF).

15 12. Compositions fongicides selon la revendication 11, caractérisées en ce que le rapport composé (I)/composé (IIF) est compris entre 0,05 et 10, de préférence entre 0,1 et 5.

13. Compositions fongicides selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que le composé (II) est le composé (IIG).

20 14. Compositions fongicides selon la revendication 13, caractérisées en ce que le rapport composé (I)/composé (IIG) est compris entre 0,25 et 5, de préférence entre 0,5 et 4.

25 15. Compositions fongicides selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisées en ce qu'elles comprennent en outre un composé (IIG'), choisi parmi:
- les sels d'un mono-alkyl phosphite et d'un cation métallique mono-, di- ou tri-valent, tel que le fosétyl-Al, ou
- l'acide phosphoreux et ses sels alcalins ou alcalino-terreux ;
le ratio molaire (IIG)/(IIG') étant compris entre 0,037 et 0,37, de
30 préférence entre 0,018 et 1,8.

16. Compositions fongicides selon la revendication 15, caractérisées en ce que le composé (IIG') est le Fosétyl-Al, et le ratio pondéral (IIG)/(IIG') est compris entre 0,01 et 1, de préférence entre 0,05 et 5.

35

17. Compositions fongicides selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que le composé (II) est le composé (III).

5 18. Compositions fongicides selon la revendication 17, caractérisées en ce que le rapport composé (I)/composé (II) est compris entre 0,05 et 5, de préférence entre 0,5 et 2.

10 19. Compositions fongicides selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisées en ce qu'elles comprennent outre les composés (I) et (II) un support inerte convenable en agriculture et éventuellement un tensio actif convenable en agriculture.

15 20. Compositions fongicides selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisées en ce qu'elles comprennent de 0,5 à 95 % de la combinaison du composé (I) et du composé (II).

20 21. Procédé de lutte, à titre curatif ou préventif, contre les champignons phytopathogènes des cultures, caractérisé en ce que l'on applique aux végétaux à traiter une quantité efficace et non phytotoxique d'une composition fongicide selon l'une des revendications 1 à 20.

25 22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que la composition fongicide est appliquée par pulvérisation d'un liquide sur les parties aériennes des cultures à traiter.

30 23. Procédé selon l'une des revendications 21 ou 22, caractérisé en ce que la quantité de composition fongicide correspond à une dose de composé (I) comprise entre 10 et 500 g/ha, de préférence entre 20 et 300 g/ha.

Figure 1

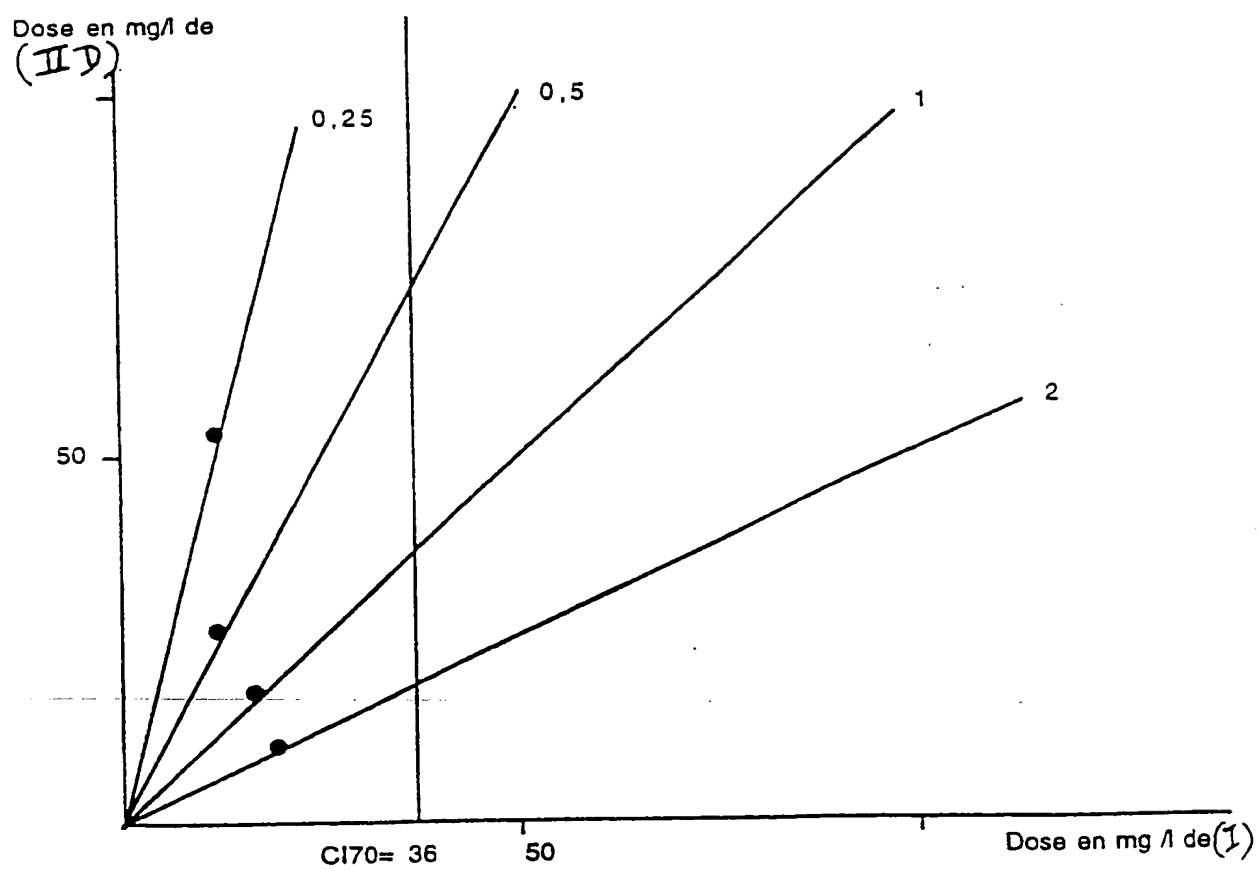


Figure 2

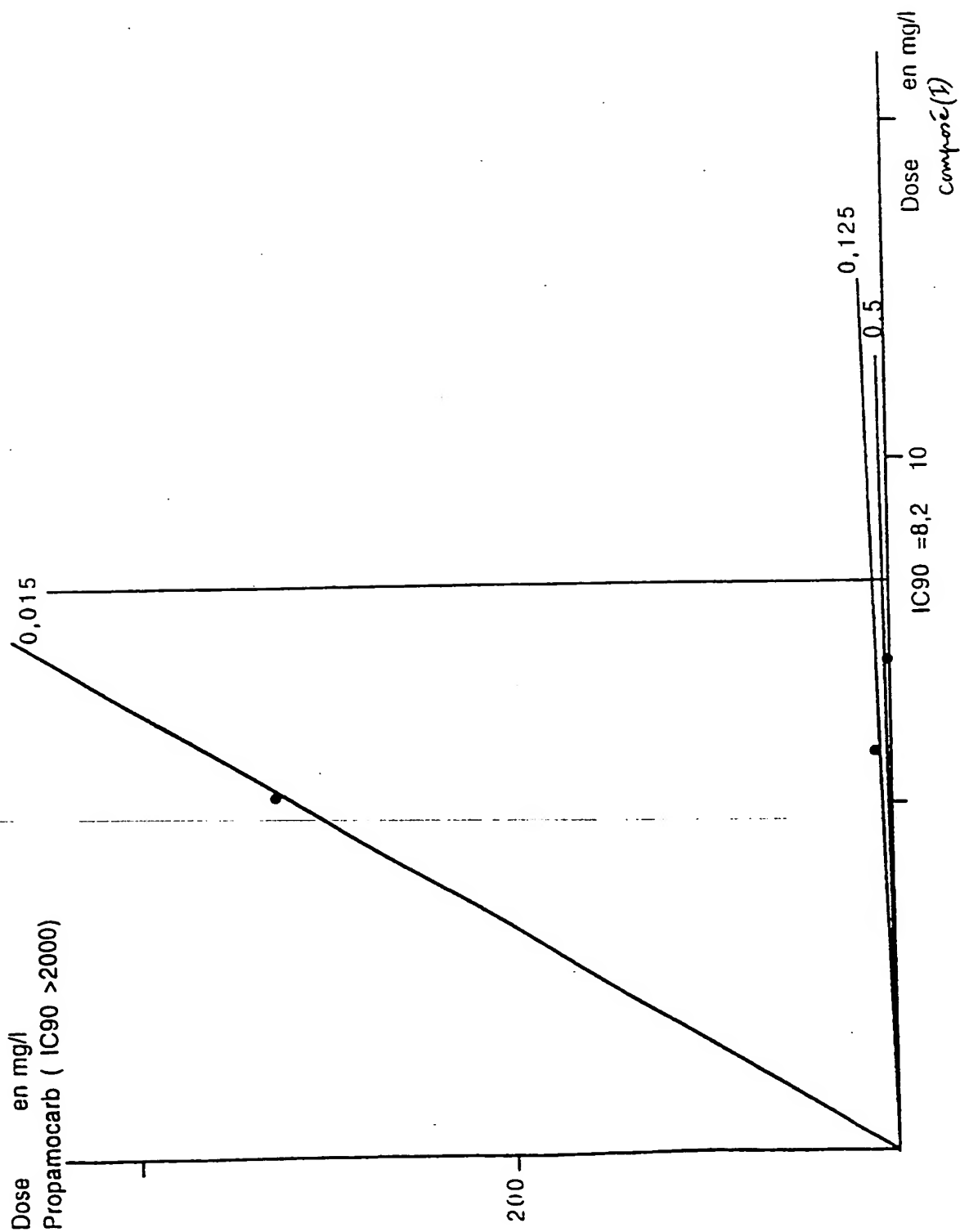


Figure 3

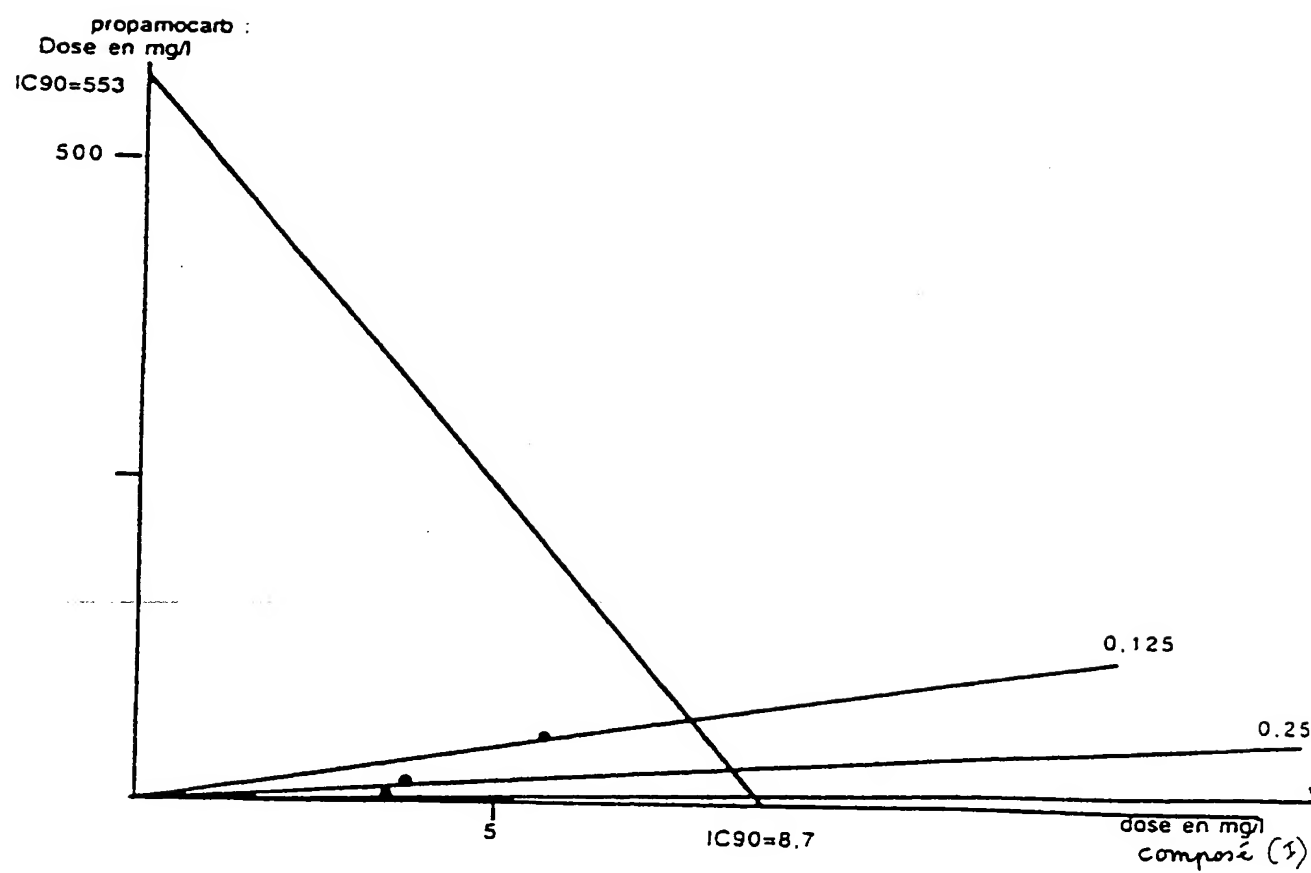


Figure 4

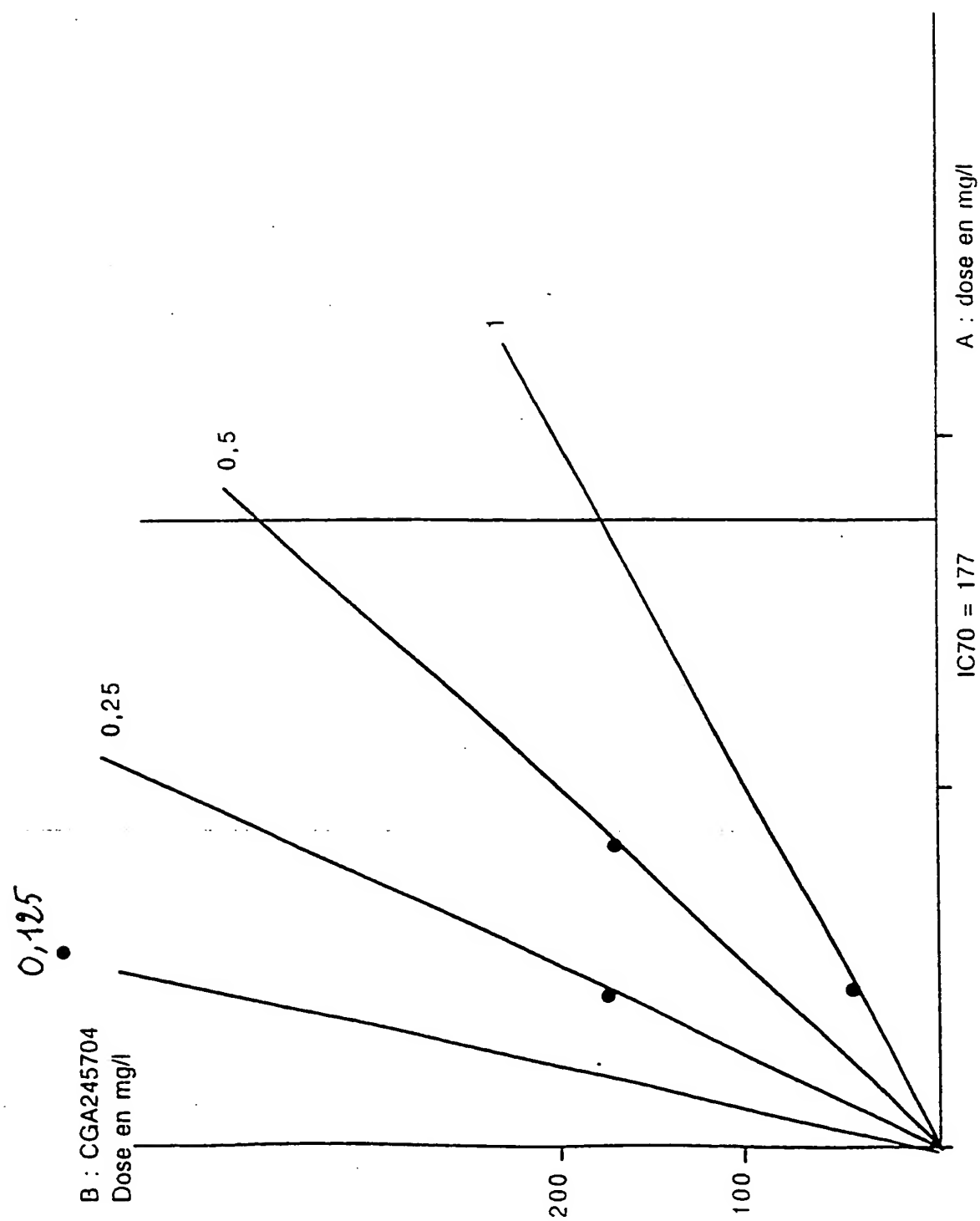


Figure 5

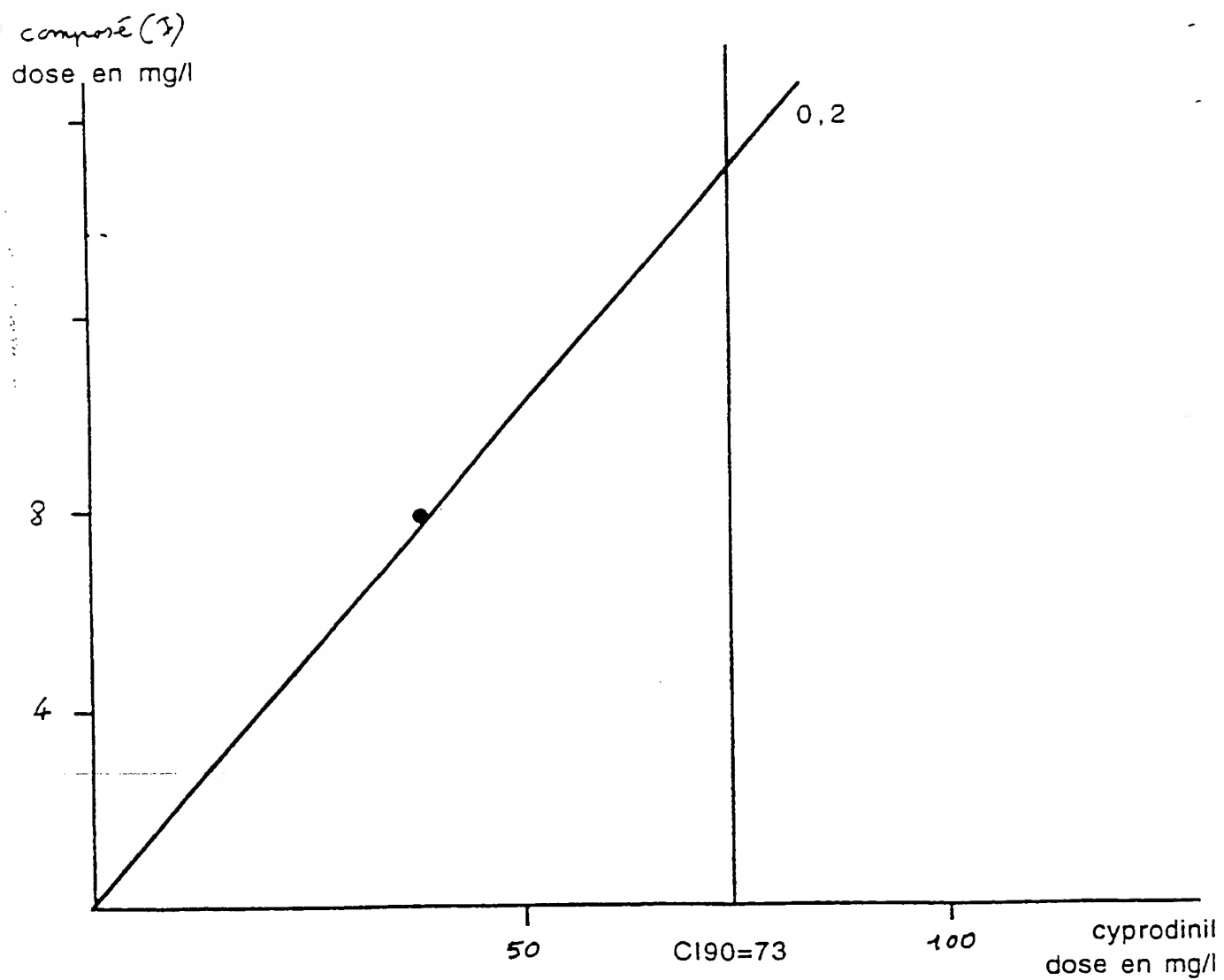


Figure 6

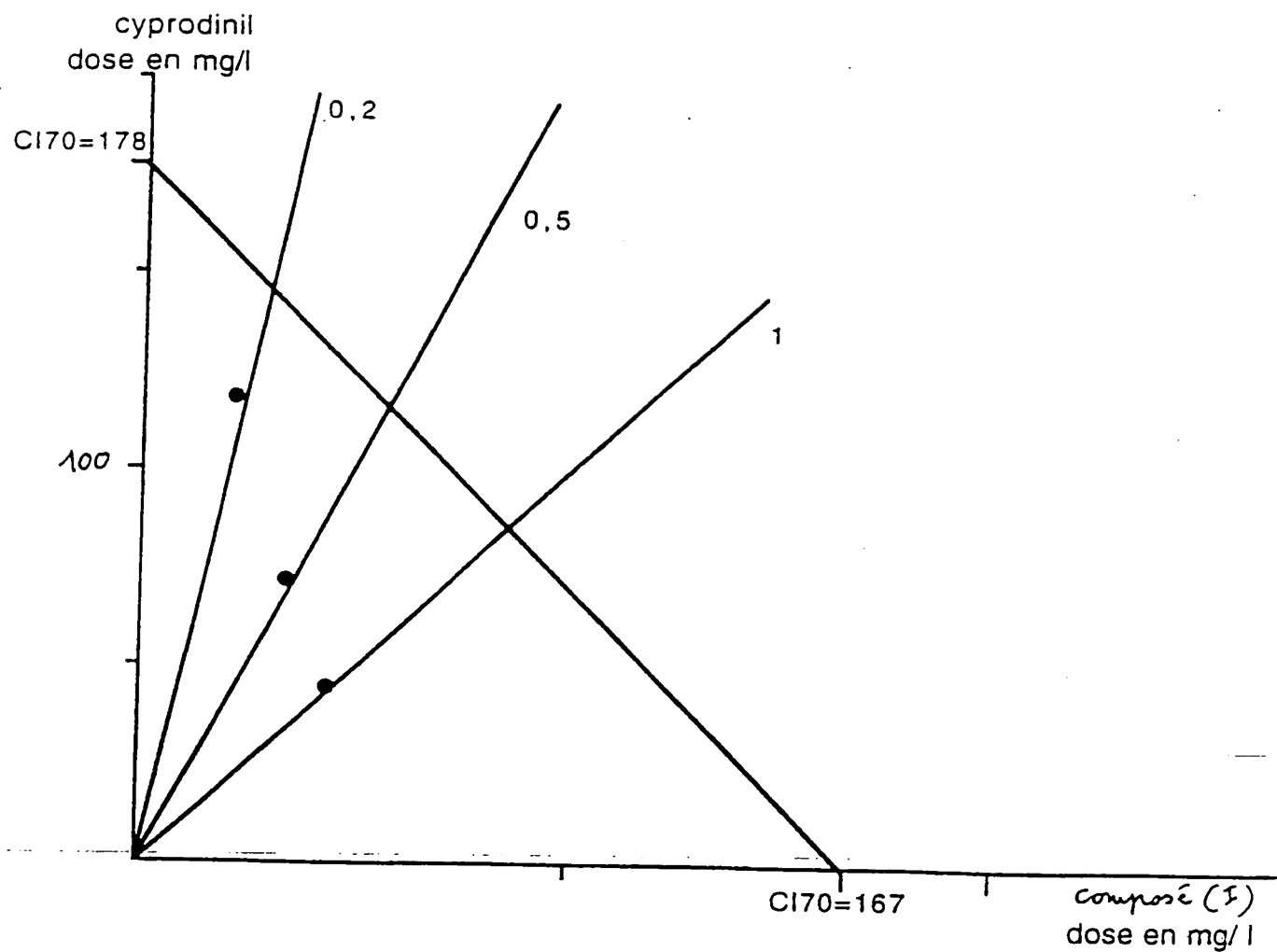


Figure 7

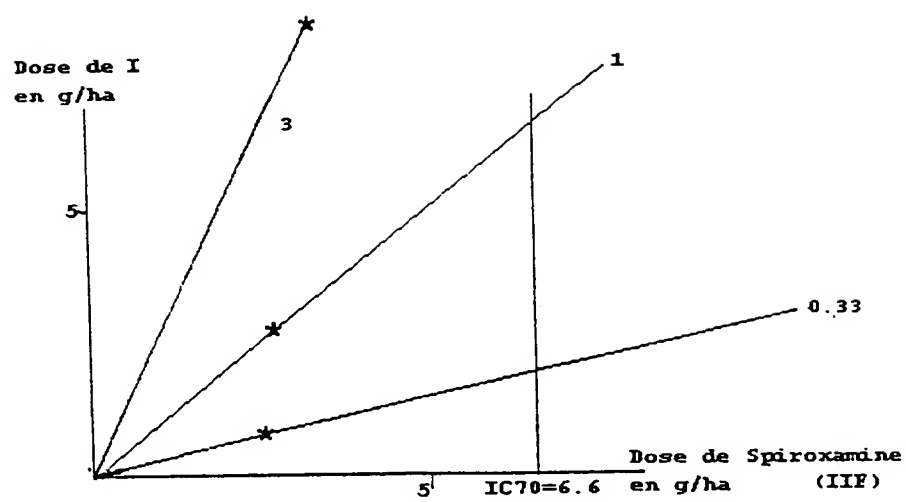


Figure 8

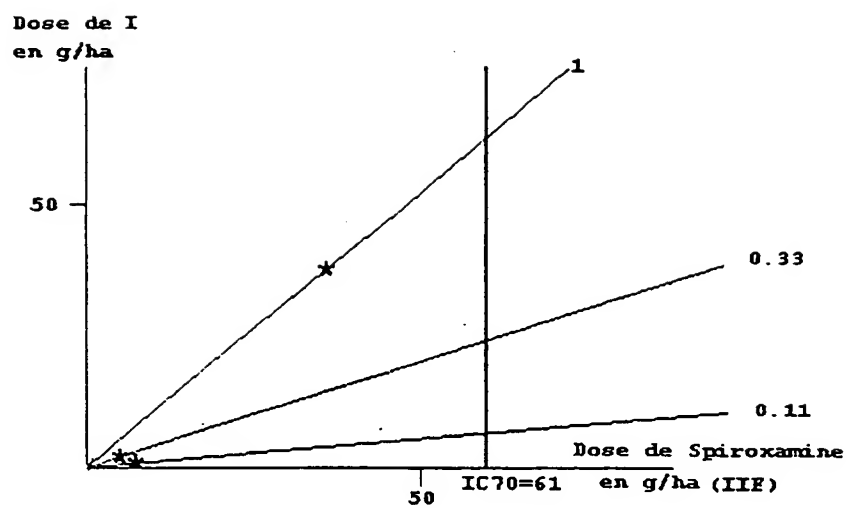
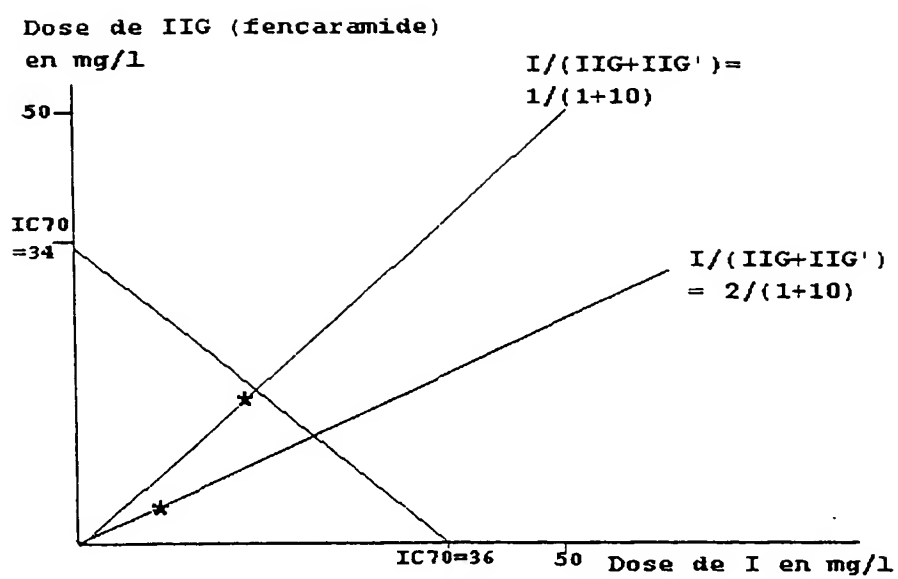


Figure 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. Application No

PCT/FR 97/02170

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A01N43/50 //(A01N43/50.47:12.43:54.43:50.43:30.37:40)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	WO 96 03044 A (RHONE POULENC AGROCHIMIE ; LATORSE MARIE PASCALE (FR)) 8 February 1996 cited in the application see the whole document ---	1-23
A	EP 0 551 048 A (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 14 July 1993 cited in the application see the whole document ---	1-23
E	FR 2 751 845 A (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 6 February 1998 see the whole document -----	1-23

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 July 1998

Date of mailing of the international search report

23/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040 Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaver, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/02170

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9603044	A	08-02-1996	FR 2722652 A	26-01-1996
			AU 3080595 A	22-02-1996
			BG 101231 A	28-11-1997
			CA 2192989 A	08-02-1996
			CZ 9700180 A	16-04-1997
			EP 0773720 A	21-05-1997
			HU 77234 A	02-03-1998
			JP 10503192 T	24-03-1998
			PL 318328 A	09-06-1997
			SK 8697 A	10-09-1997
			ZA 9505935 A	20-02-1996
EP 0551048	A	14-07-1993	FR 2685328 A	25-06-1993
			AP 405 A	03-09-1995
			AU 651021 B	07-07-1994
			AU 3031092 A	01-07-1993
			AU 671389 B	22-08-1996
			AU 7449994 A	05-01-1995
			BR 9204699 A	22-06-1993
			CA 2085192 A	21-06-1993
			CN 1074215 A, B	14-07-1993
			EG 19910 A	31-05-1996
			FI 925763 A	21-06-1993
			HR 921456 A	31-08-1995
			HU 69748 A	28-09-1995
			JP 5271198 A	19-10-1993
			MX 9207383 A	01-06-1993
			NZ 245489 A	26-03-1996
			PL 297064 A	13-12-1993
			SI 9200391 A	30-06-1993
			SK 375392 A	08-02-1995
			US 5637729 A	10-06-1997
			ZA 9209772 A	14-06-1993
FR 2751845	A	06-02-1998	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. internationale No

PCT/FR 97/02170

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 A01N43/50 //(A01N43/50.47:12.43:54.43:50.43:30.37:40)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou a la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 96 03044 A (RHONE POULENC AGROCHIMIE : LATORSE MARIE PASCALE (FR)) 8 février 1996 cité dans la demande voir le document en entier	1-23
A	EP 0 551 048 A (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 14 juillet 1993 cité dans la demande voir le document en entier	1-23
E	FR 2 751 845 A (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 6 février 1998 voir le document en entier	1-23

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

Catégories spéciales de documents cités

- A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- Y* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 juillet 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/07/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Klaver. J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der. Internationale No

PCT/FR 97/02170

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membres de la famille de brevets	Date de publication
WO 9603044 A	08-02-1996	FR 2722652 A	26-01-1996
		AU 3080595 A	22-02-1996
		BG 101231 A	28-11-1997
		CA 2192989 A	08-02-1996
		CZ 9700180 A	16-04-1997
		EP 0773720 A	21-05-1997
		HU 77234 A	02-03-1998
		JP 10503192 T	24-03-1998
		PL 318328 A	09-06-1997
		SK 8697 A	10-09-1997
		ZA 9505935 A	20-02-1996
EP 0551048 A	14-07-1993	FR 2685328 A	25-06-1993
		AP 405 A	03-09-1995
		AU 651021 B	07-07-1994
		AU 3031092 A	01-07-1993
		AU 671389 B	22-08-1996
		AU 7449994 A	05-01-1995
		BR 9204699 A	22-06-1993
		CA 2085192 A	21-06-1993
		CN 1074215 A, B	14-07-1993
		EG 19910 A	31-05-1996
		FI 925763 A	21-06-1993
		HR 921456 A	31-08-1995
		HU 69748 A	28-09-1995
		JP 5271198 A	19-10-1993
		MX 9207383 A	01-06-1993
		NZ 245489 A	26-03-1996
		PL 297064 A	13-12-1993
		SI 9200391 A	30-06-1993
		SK 375392 A	08-02-1995
		US 5637729 A	10-06-1997
		ZA 9209772 A	14-06-1993
FR 2751845 A	06-02-1998	AUCUN	